

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D PCT/PTO 17 DEC 2004
10/519218



Best Available Copy

REC'D 15 JUL 2003
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Aktenzeichen: 102 27 527.0
Anmeldetag: 20. Juni 2002
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten
IPC: C 09 B 62/28

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Hieblinger

Beschreibung**5 Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten mit heterocyclischen Basen als Diazokomponente.

10 Manche Disazopigmente fallen bei ihrer Synthese als so feinteilige Präpigmente an, dass sie beim Trocknen zu kornharten und grobkörnigen Pulvern sintern, die sich nicht mehr befriedigend dispergieren lassen. Um sie in eine anwendungstechnisch brauchbare Form zu bringen, müssen die feinen Teilchen durch einen Finish einem Kristallwachstumsprozess unterworfen werden.

15

Die DE-A-24 51 097 offenbart Disazopigmente mit heterocyclischen Basen als Diazokomponente und ein Verfahren zur Herstellung dieser Disazopigmente.

20 Die DE-A-23 29 781 offenbart Disazopigmente mit Aminobenzoxazindionen als Diazokomponente. Pigmente dieser Klasse haben geringe Farbstärken.

Die DE-A-42 25 295 offenbart Disazopigmente mit Aminophenyl-benzothiazol als Diazokomponente. Pigmente dieser Klasse haben eine mangelhafte Lichtechtheit.

25 Die DE-A-42 29 207 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten dadurch gekennzeichnet, dass ein Tensid mit einem Trübungspunkt eingesetzt wird. Die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Pigmente ist auf den Einsatz in Druckfarben beschränkt.

30 Bei der Verwendung von Pigmenten zum Färben von hochmolekularen organischen Materialien werden hohe Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie hohe Farbstärke, gute Licht- und Wetterechtheit, im Falle vom Einsatz in Lacksystemen einwandfreie Überlackierechtheiten, hoher Glanz, niedrige Viskosität der hochpigmentierten

Lackkonzentrate (Millbase) und der einsatzbereiten Lacke, und insbesondere im Falle von Metalliclackierungen hohe Transparenz und brillante Farbtöne. Im Falle der Einfärbung von Kunststoffen wird neben der Coloristik und den Echtheitseigenschaften wie Ausblutechtheit besonders eine gute Dispergierbarkeit verlangt. In Drucksystemen sind u.a. hohe Farbstärken und Glanz entscheidend. Die Pigmente sollen möglichst universell einsetzbar sein.

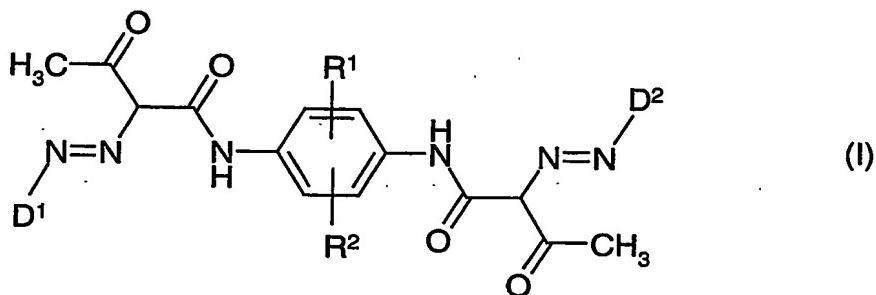
Die nach den bekannten Verfahren hergestellten Disazopigmente mit heterocyclischen Basen als Diazokomponente genügen teils den heutigen Anforderungen nicht, teils ist ihre universelle Einsetzbarkeit nicht gegeben.

Es bestand ein Verbesserungsbedarf und daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten mit heterocyclischen Basen zu finden, das Pigmente zur Verfügung stellt, die den heutigen Anforderungen genügen, und deren Einsatz nicht auf ein einziges Anwendungsgebiet beschränkt ist.

Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch einen Finish in wässrig-organischem Lösemittel bei neutralem oder alkalischem pH, oder in organischem Lösemittel bei alkalischem pH, gelöst wird.

20

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten der allgemeinen Formel (I)



25

oder einem Gemisch besagter Disazopigmente durch Azokupplung, worin

- R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl, Nitro, Cyano, Halogen, Phenoxy oder Trifluormethyl bedeuten;
- D¹ und D² gleich oder verschieden sind und einen aromatischen Heterocyclus aus der Gruppe Benzimidazol, Benzimidazolon, Benzimidazolthion, Benzoxazol, Benzoxazolon, Benzothiazolon, Indazol, Phthalimid, Naphthalimid, Benzotriazol, Chinolin, Benzodiazine, Phenmorpholin, Phenmorpholinon, Benzo[c,d]indolon, Benzimidazo[1,2-a]pyrimidon, Carbazol und Indol, wobei die besagten Heterocyclen unsubstituiert oder durch 1, 2, 3 oder 4 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Acetamido, Carbomethoxyamino, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Phenyl, Phenoxy oder Trifluormethyl substituiert sind, wobei der Phenylrest durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiert sein kann; und wobei der besagte Heterocyclus direkt oder über eine Phenylengruppe mit der Azogruppe in Formel (I) verbunden ist;

dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Azokupplung anfallende Kupplungsprodukt einem Finish in organischem Lösemittel bei alkalischem pH, oder in wässrig-organischem Lösemittel bei neutralem oder alkalischem pH, unterworfen wird.

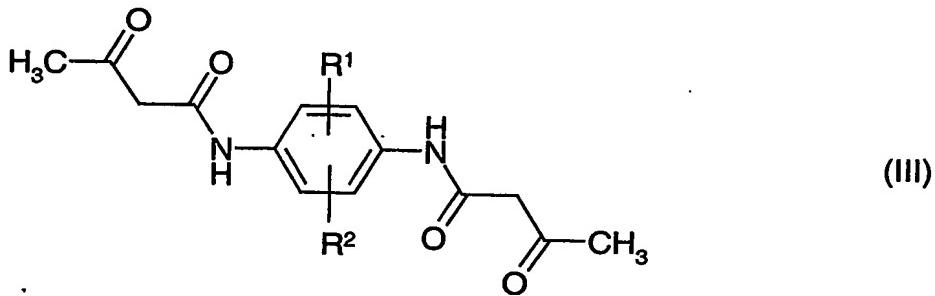
Bevorzugt sind R¹ und R² gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Trifluormethyl.

Bevorzugte aromatische Heterocyclen sind solche aus der Gruppe Benzimidazolon, Phthalimid, Naphthalimid und Benzodiazine, wie Chinazolin, Chinazolinon, Chinazolindion, Phthalazin, Phthalazinon, Phthalazindion, Chinoxalin, Chinoxalinon und Chinoxalindion.

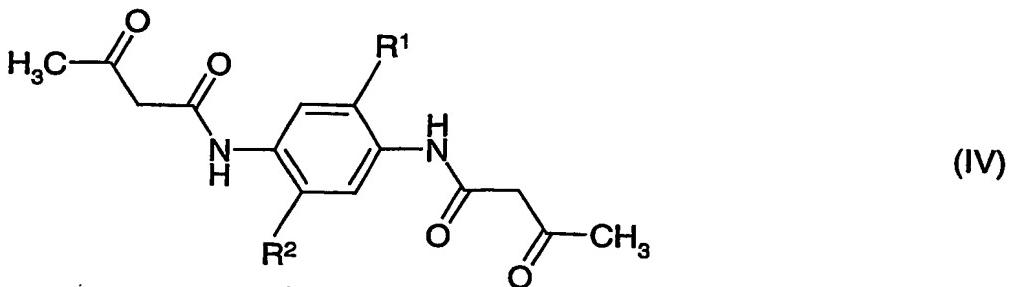
Bevorzugt sind die Heterocyclen D¹ und D² unsubstituiert oder substituiert durch 1, 2 oder 3 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Phenyl oder Trifluormethyl.

- Die allgemeine Formel (I) ist als idealisierte Formel zu verstehen und umfaßt auch die entsprechenden tautomeren Verbindungen sowie die möglichen Konfigurationsisomeren jeder tautomeren Form. So können auch in den Ringen von 5 D¹ und D² beispielsweise -NH-CO-Gruppierungen in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen. Die Disazopigmente der allgemeinen Formel (I) liegen normalerweise in der Hydrazonform vor. Die allgemeine Formel (I) umfaßt deshalb vor allem auch die Bishydrazoneform.
- 10 Das Kupplungsprodukt wird durch Azokupplung von einem oder mehreren diazotierten Aminen der Formel D-NH₂, worin D die oben genannte Bedeutung D¹ oder D² hat, zweckmäßigerweise mit 0,45 Mol bis 0,55 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 0,53 Mol, pro Mol der insgesamt umzusetzenden Diazoniumsalze, einer oder mehrerer Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (III)

15



- worin R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben, hergestellt.
- 20 Bevorzugt werden Kupplungsprodukte eingesetzt, die durch Kupplung nur eines diazotierten Amins der Formel D-NH₂ hergestellt wurden, so dass Pigmente der allgemeinen Formel (I) erhalten werden, in der D¹ und D² die gleiche Bedeutung haben.
- 25 Insbesondere werden Kupplungsprodukte eingesetzt, die durch Kupplung nur eines diazotierten Amins der Formel D-NH₂ mit nur einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (IV) hergestellt wurden,



worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl bedeuten,

- 5 so dass Pigmente der allgemeinen Formel (I) erhalten werden, in der D^1 und D^2 die gleiche Bedeutung haben.

Beispiele für Amine der Formel $D-NH_2$ sind heterocyclische Amine aus der Gruppe Benzimidazol, Benzimidazolon, Benzimidazolthion, Benzoxazol, Benzoxazolon,

- 10 Benzothiazolon, Indazol, Phthalimid, Naphthalimid, Benzotriazol, Chinolin, Benzodiazine, wie Chinazolin, Chinazolinon, Chinazolindion, Phthalazin, Phthalazinon, Phthalazindion, Chinoxalin, Chinoxalinon und Chinoxalindion, Phenmorpholin, Phenmorpholinon, Benzo[c,d]indolon, Benzimidazo[1,2-a]pyrimidon, Carbazol und Indol, wobei die Heterocyclen unsubstituiert oder durch die oben
 15 angeführten Reste substituiert sein können, beispielsweise 4-Amino-6-chlorbenzimidazol, 4-Amino-6-chlor-2-methylbenzimidazol, 5-Amino-2-acetamidobenzimidazol, 5-Amino-2-carbomethoxyaminobenzimidazol, 5-Aminobenzimidazol-2-on, das in 6-Stellung durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert sein kann; 5-
 20 Aminobenzimidazol-2-on, das in 7-Stellung durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert sein kann; 5-Amino-1-methylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-1-p-chlorphenylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-1-p-methoxyphenylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-1-ethylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-3-methylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-4,6-dichlorbenzimidazol-2-on,
 25 5-Amino-4,6,7-trichlorbenzimidazol-2-on, 6-Amino-4-chlor-5-nitrobenzimidazol-2-on, 7-Amino-5-chlor-1-methylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-6-methylbenzimidazol-2-thion; 5-Amino-7-chlorbenzoxazol-2-on, 6-Amino-5-chlorbenzoxazol-2-on; 6-Amino-benzothiazol-2-on; 3-Amino-6-chlorindazol, 5-Aminoindazol, 6-Aminoindazol, 5-Aminophthalimid, 3-Amino-1,8-naphthalimid, 5-Amino-2-(2-hydroxyphenyl)-

- benzotriazol, 6-Amino-2-hydroxy-4-methyl-chinolin, das zusätzlich durch 5-Methyl, 7-Chlor, 7-Methyl, 7-Ethoxy, 8-Methyl oder 8-Methoxy substituiert sein kann, besonders 6-Amino-5-chlor-4,8-dimethyl-2-hydroxychinolin, 6-Amino-8-chlor-4,5-dimethyl-2-hydroxychinolin, 6-Amino-5,8-dimethoxy-4-methyl-2-hydroxychinolin, 6-
- 5 Amino-5-chlor-4-methyl-8-methoxy-2-hydroxychinolin, 6-Amino-4,5,8-trimethyl-2-hydroxychinolin und 6-Amino-5,8-dimethyl-2-hydroxychinolin; 7-Aminochinolin, 7-Amino-2-hydroxychinolin, 7-Amino-2-hydroxy-4-methylchinolin, das zusätzlich durch 6-Nitro, 6-Methoxy, 6-Isopropoxy, 6-Butoxy, 6-Methyl oder 6-Chlor, 5-Chlor oder 5-Methyl substituiert sein kann, insbesondere 7-Amino-2-hydroxy-4-methylchinolin und
- 10 7-Amino-2-hydroxy-4-methyl-6-methoxychinolin; 6-Amino-2-methyl-chinazolin-4-on, 6-Amino-7-chlor-2-methyl-chinazolin-4-on, 6-Amino-2(4'-methoxyphenyl)-chinazolin-4-on, 2-(4'-Amino-3'-chlorphenyl)-chinazolin-4-on; 6-Amino-8-chlorphenmorpholin-3-on; 7-Amino-6-methyl-phenmorpholin-3-on; 6-Amino-chinazolin-2,4-dion, 6-Amino-3-methylchinazolin-2,4-dion, 6-Amino-7-nitrochinazolin-2,4-dion, 6-Amino-7-chlor-
- 15 chinazolin-2,4-dion, 6-Amino-8-nitrochinazolin-2,4-dion, 7-Amino-chinazolin-2,4-dion und 7-Amino-6-nitrochinazolin-2,4-dion; 6-Amino-phthalazin-1,4-dion; 6-Amino-chinoxalin-2,3-dion, das gegebenenfalls in 7-Stellung durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, insbesondere 6-Amino-5,7-dichlorchinoxalin-2,3-dion und 6-Amino-5,7,8-
- 20 trichlorchinoxalin-2,3-dion, 7-Amino-5-chlorchinoxalin-2,3-dion und 8-Amino-6-chlor-1-methylchinoxalin-2,3-dion; 3-Aminocarbazol, 3-Amino-N-ethyl-carbazol, sowie Aminobenzo[c,d]indol-2-on, 7- und 8-Amino-4-methyl-benzimidazo[1,2-a]-pyrimid-2-on.
- 25 Besonders bevorzugte Beispiele für Amine der Formel D-NH₂ sind 5-Aminobenzimidazol-2-on, das in 6-Stellung zusätzlich durch Methyl, Methoxy, Chlor, Nitro oder Trifluormethyl und in 1- und/oder 3-Stellung zusätzlich durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann; 6-Aminochinoxalin-2,3-dion, das in 7-Stellung zusätzlich durch Methyl, Methoxy, Chlor, Nitro oder Trifluormethyl und an
- 30 1- und/oder 4-Stellung zusätzlich durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann., 6-Aminochinazolin-2,4-dion, das in 7-Stellung zusätzlich durch Methyl, Methoxy, Chlor, Nitro oder Trifluormethyl und in 1- und/oder 3-Stellung zusätzlich durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann.

Beispiele für Kupplungskomponenten sind 1,4-Bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Fluor-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Brom-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Trifluormethyl-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Cyano-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Methyl-1,4-

- 5 bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Methoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Ethoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Phenoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Nitro-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetylarnino)-benzol, 2,5-Dimethyl-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2,5-Dimethoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2,5-Diethoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol,
- 10 2-Ethoxy-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Chlor-5-methyl-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Chlor-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Chlor-5-ethoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Methyl-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol und 2-Methyl-5-ethoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)-benzol.

15

Besonders bevorzugte Kupplungskomponenten sind 1,4-Bis(acetoacetylarnino)-benzol, 2-Methyl-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2,5-Dimethyl-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol, 2-Chlor-5-methyl-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol,

- 20 2-Trifluormethyl-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol und 2-Methoxy-1,4-bis(acetoacetylarnino)benzol.

Das Kupplungsprodukt kann nach einer der üblichen Methoden hergestellt werden, beispielsweise in wässrigem Medium mittels einer Azokupplungsreaktion, indem

- 25 a) das Diazoniumsalz zur Kupplungskomponente (direkte Kupplung) oder
- b) die Kupplungskomponente zum Diazoniumsalz (indirekte Kupplung) gegeben wird, oder
- c) es können auch das Diazoniumsalz und die Kupplungskomponente mittels einer Mischdüse, eines Mikroreaktors oder eines Mikrojetreaktors durch

30 gleichzeitiges, kontinuierliches Einspeisen miteinander vermischt werden.

Dabei kann sowohl das Diazoniumsalz als auch die Kupplungskomponente gelöst oder als Suspension eingesetzt werden, im Falle der indirekten Kupplung ist auch die Zugabe der Kupplungskomponente in fester Form üblich.

Bevorzugt wird die Kupplungskomponente als frisch gefällte Suspension zum als

- 5 Lösung oder Suspension vorliegenden Diazoniumsalz zugegeben.
Es kann vorteilhaft sein, die Kupplung in Gegenwart gebräuchlicher, die Kupplung fördernder Mittel durchzuführen, wie beispielsweise langketige Aminoxide und Phosphinoxide. Durch die Wahl der geeigneten Kupplungsmethode und -parameter und gegebenenfalls durch den Zusatz eines die Kupplung fördernden Mittels kann
10 der Umsatz zum gewünschten Disazokupplungsprodukt optimiert und das Entstehen von Monokupplungsprodukten minimiert werden.

Auch Kupplungen in wässrig-organischen oder rein organischen Lösemittel können zur Herstellung der Kupplungsprodukte zum Einsatz kommen.

Die bei der Azokupplung wesentlichen Verfahrensparameter wie beispielsweise Zeit,

- 15 Temperatur, pH-Wert, Einsatz von Puffern, Lösemitteln oder Tensiden sind aus der Literatur dem Fachmann bekannt. Übliche pH-Werte sind 2 bis 10. Übliche Temperaturen sind 0 bis 75°C.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Kupplungsprodukt kann sowohl in Form eines Presskuchens, vorzugsweise eines wässrig-feuchten Presskuchens, als

- 20 auch in getrocknetem Zustand, beispielsweise als Granulat oder Pulver, eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der Finish des Kupplungsprodukts vorzugsweise in einer Suspension durchgeführt, die 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 17,5 Gew.-%, des Kupplungsprodukts, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, enthält. Größere Mengen Lösemittel können verwendet werden, dies kann jedoch unwirtschaftlich werden. Bei kleineren Mengen Lösemittel kann die Rührbarkeit des Gemisches beeinträchtigt sein.

- 30 Als organische Lösemittel für den Finish kommen Alkohole mit 1 bis 20, besonders 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-

- Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran,
 - 5 Dimethoxyethan oder Dioxan; Glykolether, wie Monoalkylether des Ethylen- oder Propylenglykols oder Diethylenglykol-monoalkylether, wobei Alkyl für Methyl, Ethyl, Propyl, und Butyl stehen kann, Butylglykole oder Methoxybutanol; Polyethylenglykolmonomethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 350 bis 550 g/mol, und Polyethylenglycoldimethylether, insbesondere
 - 10 solche mit einer mittleren molaren Masse von 250 bis 500 g/mol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie
 - 15 Carbonsäure-C₁-C₆-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C₁-C₆-glykolester; oder Glykoletheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäure- oder Benzosäure-C₁-C₆-alkylester, wie Benzoësäureethylester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril oder Benzonitril; aliphatische oder aromatische
 - 20 Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Benzol; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Benzoësäure oder Phenol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; sowie
 - 25 Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon; Sulfone und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; sowie Mischungen dieser Lösemittel in Betracht. Bei der Auswahl ist zu beachten, dass das Lösemittel bei den gewählten Bedingungen stabil ist.
- Im Falle eines wässrig-organischen Lösemittels sind zweckmäßigerweise
- 30 mindestens 2,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 7,5 Gew.-%, der flüssigen Phase organisches Lösemittel.
- Besonders bevorzugte Lösemittel sind C₁-C₆-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol, oder

Butylglykol, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid.

Bevorzugt ist ein wässrig-organisches Lösemittel mit 2,5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 7,5 bis 75 Gew.-%, organisches Lösemittel, bezogen

- 5 auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase.

Im erfindungsgemäßen Verfahren bewirkt das Einstellen eines alkalischen pH einen Wechsel der tautomeren Form des Kupplungsprodukts, es kann jedoch je nach Menge an Base und je nach Art der flüssigen Phase auch eine ein- oder sogar

- 10 mehrfache Deprotonierung des Kupplungsprodukts mit Salzbildung stattfinden. Beides wird im allgemeinen durch einen Farbumschlag sichtbar.

Um einen alkalischen pH einzustellen, werden als Basen Alkalihydroxide, ggf. in Form ihrer wässrigen Lösungen, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder

- 15 Alkalialkoholate, wobei Alkali insbesondere Natrium oder Kalium bedeutet, und das Alkoholat sich bevorzugt von C₁-C₆-Alkoholen ableitet, wie beispielsweise Natrium- oder Kalium-methanolat, -ethanolat, isopropylat, -tert.-butylat und -tert.-amylat, verwendet. Dabei können die Alkalialkoholate auch *in situ* hergestellt werden, indem der entsprechende Alkohol mit dem Alkalimetall, Alkalihydrid oder Alkaliamid

- 20 umgesetzt wird.

Die eingesetzte Menge der Base kann in weiten Bereichen schwanken. Der Wechsel der tautomeren Form findet im allgemeinen bei pH > = 9, bevorzugt größer 9,5,

- 25 insbesondere größer 10,5, ganz besonders größer 11,0 statt, und entsprechend muß die Menge der Base gewählt werden. Zur Salzbildung kann die Base auch in größeren Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,5 bis 20 Mol, bevorzugt 0,5 bis 15 Mol, insbesondere 0,5 bis 10 Mol, bezogen auf 1 Mol des Pigments. Auch ist ein Finish bei noch höheren Basenkonzentrationen möglich, beispielsweise in bis zu 20 gew.-%iger, bevorzugt bis zu 15 gew.-%iger Base, bezogen auf das

- 30 Gesamtgewicht der flüssigen Phase.

Bevorzugt wird ein wässrig-organisches Medium bei neutralem oder alkalischem pH gewählt.

Der Finish im erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur von 0 bis 250°C, besonders 15 bis 200°C, insbesondere 50 bis 190°C, für eine Zeit von 5 Minuten bis 96 Stunden, besonders 5 Minuten bis 48 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 24 Stunden, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt.

5

- Wenn der Finish bei alkalischem pH durchgeführt wird, ist es zweckmäßig, vor der Isolation des Pigments den pH durch Zugabe von Säure wieder zu erniedrigen. Als Säuren kommen organische Säuren, wie z.B. aliphatische oder aromatische Carbon- oder Sulfonsäuren, in Betracht, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure,
- 10 Propionsäure, Buttersäure, Hexansäure, Oxalsäure, Citronensäure, Benzoësäure, Phenyllessigsäure, Benzolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, und anorganische Säuren, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, in Betracht.
- Bevorzugt wird bis zum Erreichen eines sauren pH neutralisiert, es reicht jedoch prinzipiell, den durch Zugabe der Base eingetretenen Wechsel der tautomeren Form
- 15 oder Deprotonierung wieder rückgängig zu machen.

Die Pigmente werden in üblicher Weise durch Filtration isoliert. Vor der Isolierung

des Pigments kann ein gegebenenfalls eingesetztes Lösemittel destillativ,

gegebenenfalls unter reduziertem Druck, oder auch durch Wasserdampfdestillation

20 entfernt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

25 Zur Verbesserung der coloristischen Eigenschaften und zur Erzielung bestimmter anwendungstechnischer Effekte können Hilfsmittel wie beispielsweise Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der

30 Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, wie z.B. Flammschutzmittel oder deflagrationshemmende Mittel, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon eingesetzt werden.

- Die Zugabe von Hilfsmitteln kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor, während oder nach dem Finish oder einer Mahlung oder auch nach der Isolierung erfolgen, auf einmal oder in mehreren Portionen.
- Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Pigment, betragen.

- Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.
- 10 Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, Alkylnaphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Fettsäureamid-polyglykolethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykolethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate,
- 15 Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalosalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und
- 20 p-Phenyldiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalosalze von Harzsäuren.
- Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykolether; Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.
- 25 Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen,
- 30 Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykolether in Betracht.

Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell nicht durch chemische Modifikation von organischen Pigmente abgeleitet sind. Sie werden

- als Dispergiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es
- 5 können polymere Substanzen, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-,
- 10 Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein.
- Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten
- 15 abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse®, Avecia; Disperbyk®, Byk, Efka®, Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus
- 20 Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinenmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren Estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymeren, Kammdispergiermittel aus Polyester und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen
- 25 30 vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

Mit pigmentären Dispergiermitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische

- Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem
- 5 Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfosäureestergruppen haltige Pigmentdispergatoren, Ether- oder Thioethergruppen haltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.
- 10 Es war überraschend, dass der erfindungsgemäße Finish die Herstellung von dispergierbaren Disazopigmenten erlaubt, die ohne diesen Finish nach einer Trocknung bislang nicht oder nur schwer dispergierbar waren. Für die Herstellung der Disazopigmente ist im erfindungsgemäßen Verfahren der Einsatz von
- 15 Hilfsmitteln nicht zwingend erforderlich.
- Der Einsatz der erfindungsgemäßen Disazopigmente ist nicht auf ein Anwendungsgebiet beschränkt. Sie zeichnen sich beim Färben von hochmolekularen organischen Materialien durch hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aus, insbesondere durch eine sehr gute
- 20 Dispergierbarkeit, gute Rheologie, hohe Farbstärke, einwandfreie Ausblut- und Überlackierechtheiten sowie sehr gute Licht- und Wetterechtheit. Es können je nach Bedarf deckende oder transparente Pigmente hergestellt und der Farbton kann variiert werden.
- 25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen; Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

30

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmenten pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstarze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze,

- beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester,
- 5 Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmente als Blend
- 10 oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmente in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.
- 15 Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.
- 20 Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im
- 25 Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.
- Des weiteren sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von
- 30 Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.
- Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit

üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole 5 sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

10 Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmente als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäß 15 hergestellten Verbindungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer 20 zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäß herstellter Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% 25 organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, 30 wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöscher"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-%

Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

5

Weiterhin sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung, sowie für elektronische Tinten („electronic inks“) geeignet.

- 10 Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Kunststoffgebiet wurde aus der Vielzahl der bekannten Kunststoffe Weichpolyvinylchlorid (PVC) ausgewählt. Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Drucksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Drucksysteme ein Tiefdrucksystem auf Nitrocellulosebasis (NC) ausgewählt.
- 15 Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein Alkyd-Melaminharz-Lack (AM) auf Basis eines mittelöigen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwässrigen Dispersion (HS) sowie ein wässriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

20

Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtöns erfolgte nach DIN 55986.

Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (millbase-Rheologie) wurde visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet.

- | | |
|----|------------------------|
| 25 | 5 dünnflüssig |
| | 4 flüssig |
| | 3 dickflüssig |
| | 2 leicht gestockt |
| | 1 gestockt |

- 30 Die Bestimmung der Überlackierechtheit erfolgte nach DIN 53221. Die Bestimmung der Viskosität erfolgte nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen. Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von

20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und Prozente
5 jeweils Gewichtsprozente.

Beispiel 1

a) Diazoniumsalzlösung

10 35,5 Teile 6-Amino-1H,3H-chinazolin-2,4-dion werden in 200 Volumenteilen Eisessig zum Sieden erhitzt und 60 Volumenteile 31 %ige Salzsäure zugetropft. Nach Zugabe von 800 Teilen Wasser wird bei 0 bis 5°C durch Zugabe von
26 Volumenteilen 40 %iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 90 min Rühren wird mit Wasser auf 2,5 Liter aufgefüllt. Nach Klärfiltration wird überschüssiges Nitrit mit
15 Amidosulfonsäure zerstört.

b) Lösung der Kupplungskomponente

31,7 Teile 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylamino)benzol werden in 250 Teilen Wasser und 150 Teilen Eis durch Zugabe von 24 Volumenteilen 33 %iger Natronlauge
20 gelöst.

c) Kupplung

193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden
vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung
25 wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7 bis 10°C eingestellt. In 15 min wird die Lösung der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird innerhalb von 4,5 Stunden unter Rühren bis auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 507 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 13,5 % erhalten.

30

d) Finish

147,8 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 1c) werden in 62,2 Teilen Wasser und 190 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60°C wird mit 7,2 Teilen 33 %iger Natronlauge pH 12,3 eingestellt. Dabei wird der Farnton der Suspension ab ca. pH

- 9,0 dunkler und schlägt im Bereich von pH 10,5 von gelb nach orange um. Die Suspension wird 5 Stunden unter Rückfluß gerührt, dann wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 gestellt. Der Farbton schlägt um nach grünstichig-gelb. Es wird filtriert, mit 50 %igem wässrigen N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen
- 5 und bei 80°C getrocknet. Man erhält 16,4 Teile Pigment, das im AM-Lack transparente Färbungen mit gelbem Farbton liefert.

Beispiel 2

- 10 a) Diazoniumsalzlösung

29,8 Teile 5-Aminobenzimidazolon werden in 60 Volumenteilen 31 %iger Salzsäure und 500 Teilen Wasser bei 50°C angerührt. Nach Abkühlen auf 5 bis 10°C wird durch Zugabe von 26 Volumenteilen 40 %iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach

- 15 Klärfiltration überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört.

- b) Lösung der Kupplungskomponente

27,6 Teile 1,4-Bis(acetoacetylamino)benzol werden in 400 Teilen Wasser durch Zugabe von 30 Volumenteilen 33 %iger Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von

- 20 160 Teilen Eis wird durch Zugabe von 40 Volumenteilen 50 %iger Essigsäure gefällt.

- c) Kupplung

193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7 bis 10°C eingestellt. In 35 min wird die Suspension der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird innerhalb von 7 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 324 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 19 % erhalten.

30

- d) Finish

105,5 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 2c) werden in 104,5 Teilen Wasser und 190 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60 bis 65°C wird mit 6,7 Teilen

33 %iger Natronlauge pH 12,4 gestellt, dabei schlägt der Farbton der Suspension um von gelb nach orange. Nach 5 stündigem Rühren unter Rückfluß wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt, der Farbton schlägt dabei nach rotstichig gelb um. Es wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 11 Teile Pigment, das im AM-Lack orange, deckende und farbstarke Lackierungen liefert. Die Überlackierechtheit ist einwandfrei. Im NC-Druck werden farbstarke und glänzende Drucke erhalten.

Vergleichsbeispiel 1

10 Der Chromophor aus Beispiel 2 wurde gemäß DE 24 51 097 Beispiel 64 hergestellt.

Vergleich Beispiel 2d) gegen Vergleichsbeispiel 1

Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 2d) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 1 wesentlich farbstärker, deckender und röter. Die 15 Rheologie wird mit 3 bewertet, die Viskosität beträgt 3,4 sec, der Glanz eines gezogenen Lacks hat einen Wert von 78 und der Glanz eines gegossenen Lacks hat einen Wert von 80. Im Falle des Vergleichsbeispiels 1 wird die Rheologie mit 1 bewertet, die Viskosität ist nicht meßbar (zu stark eingedickt), die Lackierungen sind so matt, dass ein Glanz weder gezogen noch gegossen meßbar ist.

20

Beispiel 3

- 25 a) Diazoniumsalzlösung: gemäß Beispiel 2a)
- b) Lösung der Kupplungskomponente: gemäß Beispiel 1b)
- c) Kupplung
193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung 30 wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7 bis 10°C eingestellt. In 15 min wird die Lösung der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird innerhalb von 3,5 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 735 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 8,4 % erhalten.

d) Finish alkalisch

238 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 3c) werden in 218 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60°C wird mit 4,4 Teilen 33 %iger Natronlauge pH 12,4 eingestellt,

- 5 dabei wird der Farbton der Suspension ab pH 10 merklich dunkler. Nach 5 stündigem Rühren unter Rückfluß wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt, der Farbton wird wieder hell und orange. Es wird filtriert, mit 50%igem N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 19,3 Teile Pigment, das im AM-Lack orange, deckende, und farbstarke Lackierungen
- 10 liefert.

e) Finish neutral

238,1 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 3c) werden in 71,9 Teilen Wasser und

290 Teilen N-Methylpyrrolidon suspendiert und 5 Stunden bei 150°C gerührt. Nach

- 15 dem Abkühlen wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 15,6 Teile Pigment, das im AM-Lack orange, deckende, und farbstarke Lackierungen liefert.

Vergleichsbeispiel 2

- 20 Der Chromophor aus Beispiel 3 wurde gemäß DE 24 51 097 Beispiel 1 hergestellt, indem als Base 5-Aminobenzimidazolon und als Kupplungskomponente 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylamino)benzol eingesetzt wurden.

Vergleich Beispiel 3d) gegen Vergleichsbeispiel 2

- 25 Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 3d) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 2 bedeutend farbstärker und röter. Die Viskosität beträgt 3,6 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von 70 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 72. Im Falle des Vergleichsbeispiels 2 beträgt die Viskosität 9,0 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von lediglich 32 und gegossen ist der Lack
- 30 so matt, daß ein Glanz nicht mehr meßbar ist.

Vergleich Beispiel 3e) gegen Vergleichsbeispiel 2

Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 3e) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 2 bedeutend farbstärker und röter und merklich

deckender. Die Viskosität beträgt 5,8 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von 71 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 19. Im Falle des Vergleichsbeispiels 2 beträgt die Viskosität 9,0 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von lediglich 32 und gegossen ist der Lack so matt, daß ein Glanz nicht mehr meßbar ist.

5

Beispiel 4

a) Diazoniumsalzlösung: gemäß Beispiel 1a)

10 b) Lösung der Kupplungskomponente: gemäß Beispiel 2b)

c) Kupplung

15 193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7 bis 10°C eingestellt. In 30 min wird die Suspension der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird innerhalb von 3 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 472,2 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 12,7% erhalten.

20

d) Finish

190 Teile N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60°C wird mit 7,6 Teilen 33 %iger Natronlauge pH 12,5 gestellt. Dabei schlägt der Farnton der Suspension von 25 grünstichig-gelb nach rotstichig-gelb um. Die Suspension wird 5 Stunden unter Rückfluß gerührt, dann wird mit 31 %iger Salzsäure pH 2 gestellt. Der Farnton schlägt um nach grünstichig-gelb. Es wird filtriert, mit 50 %igem wässrigen N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 16,5 Teile Pigment, das im AM-Lack transparente Färbungen mit gelbem 30 Farnton liefert.

Beispiel 5

a) Diazoniumsalzlösung

41,4 Teile 6-Amino-7-methoxychinoxalin-2,3-dion werden in 500 Teilen Wasser und 60 Volumenteilen 31 %iger Salzsäure verrührt. Bei 0 bis 5°C wird durch Zugabe von 26 Volumenteilen 40 %iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 45 min Röhren und anschließender Klärfiltration wird überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure

5 zerstört.

b) Lösung der Kupplungskomponente: gemäß Beispiel 1b)

c) Kupplung

10 193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7°C eingestellt. In 15 min wird die Lösung der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird innerhalb von 2,5 Stunden unter Röhren auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert

15 und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 641,7 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 11,2% erhalten.

d) Finish alkalisch

178,9 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 5c) werden in 31,1 Teilen Wasser und
20 190 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60°C wird mit 7,3 Teilen 33 %iger Natronlauge pH 12,2 gestellt. Dabei wird der Farnton der Suspension ab ca. pH 9,0 dunkler und schlägt im Bereich von pH 11 von orange nach rotbraun um. Nach Zugabe von 40 Volumenteilen 50 %igem N-Methylpyrrolidon wird die Suspension 5 Stunden unter Rückfluß gerührt, dann wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 gestellt.
25 Der Farnton schlägt um nach rotstichig-gelb. Es wird filtriert, mit 50 %igem wässrigen N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 19,1 Teile Pigment, das im AM-Lack deckende Färbungen mit gelbem Farnton liefert.

30 e) Finish neutral

178,9 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 5c) werden in 131,1 Teilen Wasser und 290 Teilen N-Methylpyrrolidon suspendiert und 5 Stunden bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und dann mit Wasser

gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 19,4 Teile Pigment, das im AM-Lack rotstichig-gelbe und transparenten Lackierungen liefert.

Vergleichsbeispiel 3

- 5 Der Chromophor aus Beispiel 5 wurde gemäß DE 24 51 097 Beispiel 1 hergestellt, indem als Base 6-Amino-7-methoxychinoxalin-2,3-dion und als Kupplungskomponente 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylamino)benzol eingesetzt wurden.

Vergleich Beispiel 5d) gegen Vergleichsbeispiel 3

- 10 Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 5d) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 3 bedeutend farbstärker und heller, wesentlich deckender, außerdem grüner und reiner. Die Viskosität beträgt 3,8 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von 69 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 69. Im Falle des Vergleichsbeispiels 3 beträgt die Viskosität 4,3 sec, der Glanz gezogen hat 15 einen Wert von lediglich 27 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 15.

Vergleich Beispiel 5e) gegen Vergleichsbeispiel 3

- Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 5e) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 3 bedeutend farbstärker, deutlich heller, etwas deckender, außerdem grüner. Der Glanz gezogen hat einen Wert von 51 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 38. Im Falle des Vergleichsbeispiels 3 hat der Glanz gezogen einen Wert von lediglich 27 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 15.

25 Beispiel 6

a) Diazoniumsalzlösung

- 103,5 Teile 6-Amino-7-methoxychinoxalin-2,3-dion werden in 1250 Teilen Wasser und 150 Volumenteilen 31 %iger Salzsäure verrührt. Bei 0 bis 5°C wird durch 30 Zugabe von 100 Volumenteilen 5n Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 90 min Röhren und anschließender Klärfiltration wird überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört.

b) Lösung der Kupplungskomponente

69 Teile 1,4-Bis(acetoacetylamino)benzol werden in 1000 Teilen Wasser durch Zugabe von 75 Volumenteilen 33 %iger Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 400 Teilen Eis wird durch Zugabe von 100 Volumenteilen 50 %iger Essigsäure gefällt.

5

c) Kupplung

484 Teile 33 %iger Natronlauge, 250 Teile Wasser und 400 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 6,9 bis 7,0 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung und 50 Volumenteile einer 10 %igen wässrigen Lösung eines

10 Fettalkoholpolyglykolethers, hergestellt aus einem gesättigten C₁₆-C₁₈-Alkohol durch Umsetzung mit 25 Äquivalenten Ethylenoxid, werden zugegeben.

In 75 min wird die Suspension der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird 3 Stunden bei 95 bis 98°C gerührt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 1110 Teile Presskuchen mit einem

15 Feststoffgehalt von 16,8 % erhalten.

d) Finish alkalisch, organisches Lösemittel

89,1 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) und 0,4 Teilen festem Natriumhydroxid werden in 333,3 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Dann wird auf 180°C erhitzt
 20 und dabei Wasser abdestilliert. Nach 5 Stunden Röhren bei 180°C wird auf 100°C abgekühlt und durch Zugabe von 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt. Nach 15 min Röhren bei 100°C wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 11 Teile Pigment, das im AM-Lack rotstichig-gelbe und farbstarke Lackierungen liefert.

25

e) Finish alkalisch, Raumtemperatur, wässrig-organisches Lösemittel

100 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 220 Teilen Wasser, 340 Teilen N-Methylpyrrolidon und 13 Teilen festem Natriumhydroxid angerührt.
 Dabei schlägt die Farbe von orange nach braun und weiter nach gelb um. Die
 30 Suspension röhrt bei Raumtemperatur ca. 70 Stunden. Mit 31 %iger Salzsäure wird pH 1,5 gestellt, dann wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 15,5 Teile Pigment, das im AM-Lack transparente und farbstarke Lackierungen mit reinem, orangen Farbton liefert.

f) Finish alkalisch, wässrig-organisches Lösemittel

120,1 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 175,6 Teilen Wasser angerührt. Mit 0,47 Teilen festem Natriumhydroxid wird pH 11 gestellt. Nach Zugabe von 275,7 Teilen iso-Butanol wird 10 Stunden bei 150°C unter Druck gerührt. Nach Abkühlen wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt. Dann wird 1 Stunde unter Rückfluß gerührt und anschließend durch Durchleiten von Wasserdampf der Alkohol entfernt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wird bei 80°C getrocknet. Man erhält 18,2 Teile Pigment, das im AM-Lack gelbe und farbstarke Lackierungen.

g) Finish alkalisch, wässrig-organisches Lösemittel

100 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 191,4 Teilen Wasser und 274,8 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Mit 1,42 Teilen 33 %iger Natronlauge wird pH 11,1 eingestellt. Es wird 12 min bei 130°C unter Druck gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wird bei 80°C getrocknet. Man erhält 16,5 Teile Pigment, das im AM-Lack rotstichig-gelbe und farbstarke Lackierungen liefert.

h) Finish alkalisch, wässrig-organisches Lösemittel

118,8 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 221 Teilen Wasser und 340 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Mit 0,56 Teilen festem Natriumhydroxid wird pH 10,8 eingestellt. Es wird 5 Stunden bei 170°C unter Druck gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt. Nach Filtration und Waschen mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und Wasser wird bei 80°C getrocknet. Man erhält 16,6 Teile Pigment, das im AM-Lack gelbe und farbstarke Lackierungen liefert.

i) Finish alkalisch, wässrig-organisches Lösemittel

30 120,1 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 175,6 Teilen Wasser und 275,7 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Dann werden innerhalb von 12 Stunden insgesamt 2,8 Teile festes Natriumhydroxid portionsweise zugegeben und währenddessen unter Rückfluß gerührt. Dann wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt, 15 min unter Rückfluß gerührt, nach Abkühlen filtriert, mit 50 %igem N-

Methylpyrrolidon und mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 19,4 Teile Pigment, das im AM-Lack orange und farbstarke Lackierungen liefert.

- k) Finish neutral, wässrig-organisches Lösemittel
- 5 118,8 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 221 Teilen Wasser und 340 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Ohne Zugabe von Alkali wird 5 Stunden bei 170°C unter Druck gerührt. Nach Abkühlen wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 17 Teile Pigment, das im AM-Lack rotstichig-gelbe und farbstarke Lackierungen
- 10 liefert.

Vergleichsbeispiel 4

- Der Chromophor aus Beispiel 6 wurde gemäß DE 24 51 097 Beispiel 1 hergestellt, indem als Base 6-Amino-7-methoxychinoxalin-2,3-dion und als
- 15 Kupplungskomponente 1,4-Bis(acetoacetylamino)benzol eingesetzt wurden.

Vergleich Vergleichsbeispiel 4 gegen Beispiel 6h)

- Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Vergleichsbeispiel 4 sind verglichen mit denen des Beispiels 6h bedeutend farbschwächer und röter und
- 20 wesentlich transparenter. Der Glanz gezogen hat lediglich einen Wert von 31 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 22. Die Lackierungen des Beispiels 6h) sind deutlich glänzender: der Glanz gezogen hat einen Wert von 77 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 76.

Vergleich Vergleichsbeispiel 4 gegen Beispiel 6i)

- Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Vergleichsbeispiel 4) sind verglichen mit denen des Beispiels 6i) bedeutend farbschwächer, transparenter und gelber. Der Glanz gezogen hat einen Wert von lediglich 31 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 22. Die Lackierungen des Beispiels 6i) sind deutlich
- 30 glänzender: der Glanz sowohl gezogen als auch gegossen hat einen Wert von 64.

Vergleich Vergleichsbeispiel 4 gegen Beispiel 6k)

- Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Vergleichsbeispiel 4 sind verglichen mit denen des Beispiels 6k bedeutend farbschwächer und wesentlich

röter und deutlich transparenter. Der Glanz gezogen hat lediglich einen Wert von 31 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 22. Die Lackierungen des Beispiels 6k) sind deutlich glänzender: der Glanz gezogen hat einen Wert von 61 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 52.

5

Vergleichsbeispiel 5

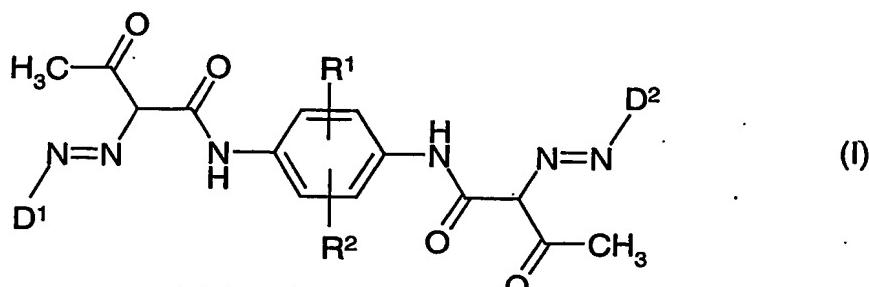
Der Chromophor aus Beispiel 2 wurde gemäß DE-A-42 29 207 Beispiel 29 hergestellt.

10 Vergleich Vergleichsbeispiel 5 gegen Beispiel 2d):

Die gemäß Beispiel 2d) und Vergleichsbeispiel 5 hergestellten Pigmente wurden in einen PVC-Kunststoff eingearbeitet. Die Färbungen des Beispiels 2d) sind farbstark und haben einen reinen, rotstichig-gelben Farbton. Das Pigment aus dem Vergleichsbeispiel 5 wird nicht dispergiert, es lassen sich lediglich schwarze Stippen erkennen. Das PVC wird nicht angefärbt. Das Pigment ist völlig ungeeignet für die Färbung von PVC.

15 Beide Pigmente wurden in einem AM-Lack verglichen. Das Pigment aus Vergleichsbeispiel 5 zeigt einen dunklen, trüben Vollton und ist bedeutend farbschwächer als das Pigment aus dem Beispiel 2d), welches einen reinen, hellen
20 Vollton liefert.

1) Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten der allgemeinen Formel (I)



5

oder einem Gemisch besagter Disazopigmente durch Azokupplung, worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl, Nitro, Cyano, Halogen, Phenoxy oder Trifluormethyl bedeuten;

D¹ und D² gleich oder verschieden sind und einen aromatischen Heterocyclus aus der Gruppe Benzimidazol, Benzimidazolon, Benzimidazolthion, Benzoxazol, Benzoxazolon, Benzothiazolón, Indazol, Phthalimid, Naphthalimid, Benzotriazol, Chinolin, Benzodiazine, Phenmorpholin, Phenmorpholinon, Benzo[c,d]indolon, Benzimidazo[1,2-a]pyrimidon, Carbazol und Indol, wobei die besagten Heterocyclen unsubstituiert oder durch 1, 2, 3 oder 4 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Acetamido, Carbomethoxyamino, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Phenyl, Phenoxy oder Trifluormethyl substituiert sind, wobei der Phenylrest durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiert sein kann; und wobei der besagte Heterocyclus mit der Azogruppe in Formel (I) direkt oder über eine Phenylengruppe verbunden ist;

10

15

20

dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Azokupplung anfallende Kupplungsprodukt einem Finish in organischem Lösemittel bei alkalischem pH oder in wässrig-organischem Lösemittel bei neutralem oder alkalischem pH unterworfen wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Trifluormethyl bedeuten.

5

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Heterocyclus ein Benzimidazolon, Phthalimid, Naphthalimid, Chinazolin, Chinazolinon, Chinazolindion, Phthalazin, Phthalazinon, Phthalazindion, Chinoxalin, Chinoxalinon oder Chinoxalindion ist.

10

4) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Heterocyclen D¹ und D² unsubstituiert oder substituiert durch 1, 2 oder 3 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Phenyl oder Trifluormethyl sind.

15

5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupplungsprodukt in Form eines Presskuchens, als Granulat oder als Pulver eingesetzt wird.

20 6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Finish des Kupplungsprodukts in einer Suspension durchgeführt wird, die 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 17,5 Gew.-%, des Kupplungsprodukts, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, enthält.

25

7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel für den Finish ein Alkohol mit 1 bis 20 C-Atomen, ein Glykol, Glycerin, ein Polyglykol, ein Ether, ein Glykolether, ein Keton, ein aliphatisches Säureamid, ein Harnstoffderivat, ein cyclisches

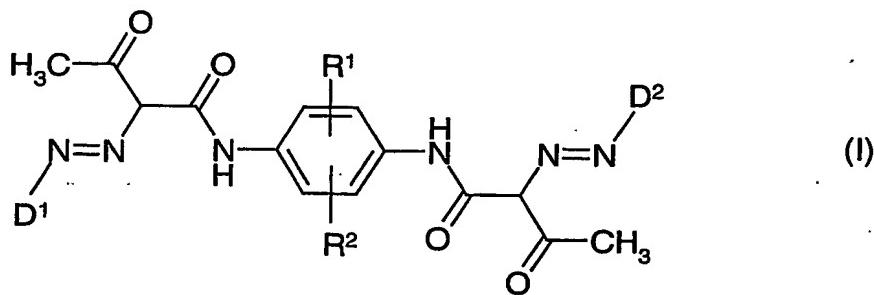
30 Carbonsäureamid, ein Ester einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, ein Nitril, ein aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Kohlenwasserstoff, ein durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Hydroxy, Carboxy und/oder Halogen substituiertes Benzol,

ein aromatischer Heterocyclus, Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon; ein Sulfon, ein Sulfoxid; oder eine Mischung dieser Lösemittel ist.

- 8) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel für den Finish ein C₁-C₆-Alkohol, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol, tert.-Butanol oder tert.-Amylalkohol, oder Butylglykol, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid, oder eine Mischung davon ist.
- 10 9) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrig-organische Lösemittel 2,5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-%, organisches Lösemittel enthält.
- 10) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle eines Finishes bei alkalischem pH der pH-Wert mindestens 9, bevorzugt größer als 9,5, ist.
- 11) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Finish bei einer Temperatur zwischen 0 und 250°C, bevorzugt zwischen 15 und 200°C, durchgeführt wird.
- 12) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Finish für eine Zeit von 5 Minuten bis 96 Stunden durchgeführt wird.
- 13) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluß an einen Finish bei alkalischem pH eine Säure zugegeben wird.

Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten

5. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten der allgemeinen Formel (I)



- 10 oder einem Gemisch besagter Disazopigmente durch Azokupplung, worin
 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₅-Alkoxy carbonyl, Nitro, Cyano, Halogen, Phenoxy oder Trifluormethyl bedeuten;
- 15 D¹ und D² gleich oder verschieden sind und einen aromatischen Heterocyclus aus der Gruppe Benzimidazol, Benzimidazolon, Benzimidazolthion, Benzoxazol, Benzoxazolon, Benzothiazolon, Indazol, Phthalimid, Naphthalimid, Benzotriazol, Chinolin, Benzodiazine, Phenmorpholin, Phenmorpholinon, Benzo[c,d]indolon, Benzimidazo[1,2-a]pyrimidon, Carbazol und Indol bedeuten;
- 20 dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Azokupplung anfallende Kupplungsprodukt einem Finish in organischem Lösemittel bei alkalischem pH oder in wässrig-organischem Lösemittel bei neutralem oder alkalischem pH unterworfen wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.